PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2001-077476

(43)Date of publication of application: 23.03.2001

(51)Int.CI.

H01L 21/205 H01L 33/00

(21)Application number: 11-249670

(71)Applicant:

SHARP CORP

(22)Date of filing:

03.09.1999

(72)Inventor:

YUASA TAKAYUKI

ISHIDA SHINYA

TSUDA YUZO

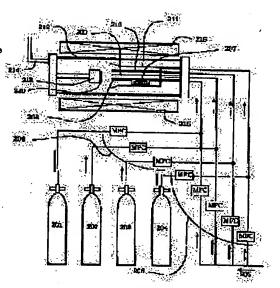
TANETANI MOTOTAKA

(54) NITORGEN COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF (57)Abstract:

nitrogen compound semiconductor light-emitting element by a method, where when the light-emitting element consisting of a nitrogen compound semiconductor film is formed on a nitrogen compound semiconductor substrate, an element belonging to a group VII elements is contained in the nitrogen compound semiconductor substrate as impurities. SOLUTION: A sapphire substrate 230, grown with an undoped GaN base layer having a striped growth suppressing film, is introduced in an H-VPE apparatus. Then N2 carrier gas 205 and NH3 gas 204 are respectively introduced in the H-VPE unit through an introducing tube 211, while being controlled by a mass flow controller 206 and after the temperature of the substrate 230 is heated, GaCl gas is introduced on the substrate 230 through an inlet tube 208 to start the growth of the thick film of a GaN. At the same time, CI2 gas 202 is fed on the substrate 230 through an inlet tube 209 as impurities belonging to a group VII element, to grow a GaN

film doped together CI and Si and a nitrogen compound semiconductor

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance electrical characteristics of a



LEGAL STATUS

substrate is obtained.

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-77476 (P2001-77476A)

(43)公開日 平成13年3月23日(2001.3,23)

(51) Int.Cl.7		識別記号	FΙ	•	Ť	7]1*(参考)
H01S	5/323		H01S	5/323		5 F O 4 1
H01L	21/205		H01L	21/205		5F045
	33/00	•		33/00	Ċ	5 F O 7 3

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 11 頁)

(21)出顧番号	特顧平11-249670	(71)出顧人	000005049
			シャープ株式会社
(22)出顧日	平成11年9月3日(1999.9.3)		大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
		(72)発明者	湯浅 貴之
		• • •	大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
			ャープ株式会社内
		(72)発明者	石田 真也
	·		大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
•	•		ャープ株式会社内
		(74)代理人	100103296
	•		弁理士 小池 隆彌
		•	
•			•

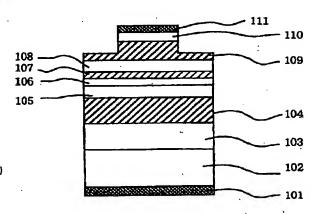
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 空素化合物半導体発光素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 転位密度が低く、かつ基板とエビタキシャル 成長膜との電気的コンタクトが良好となるエピタキシャル成長を行う基板面(以下、成長面)を有する窒素化合物半導体基板を得る。これにより、電気的特性が向上し、かつ、寿命特性を損なわない発光素子を形成する。 【解決手段】 窒素及びガリウムを主成分とする窒素化

【解決手段】 窒素及びガリウムを主成分とする窒素化合物半導体を基板とし、該基板上に窒素化合物半導体よりなる発光素子を形成する窒素化合物半導体発光素子において、前記窒素化合物半導体基板中に、不純物として10第VII族に属する元素を含有させる。また、電気伝導特性を制御する不純物を含有する。



【特許請求の範囲】

【簡求項1】 窒素及びガリウムを主成分とする窒素化合物半導体を基板とし、該基板上に窒素化合物半導体よりなる発光素子を形成する窒素化合物半導体発光素子において、前記窒素化合物半導体基板中に、不純物として第VII族に属する元素を含有させることを特徴とする窒素化合物半導体発光素子。

【請求項2】 前記窒素化合物半導体基板が20 μ 叫 上の厚さを有することを特徴とする請求項第1項記載の 窒素化合物半導体発光素子。

【請求項3】 前記窒素化合物半導体基板中に含まれる第VII族元素の濃度が基板内で2×10¹⁴cm⁻³以上、2×10²⁰cm⁻³以下であることを特徴とする請求項第1項記載の窒素化合物半導体発光素子。

【請求項4】 前記窒素化合物半導体基板中に含有させる第VII族に属する不純物元素として、塩素(C1)を使用することを特徴とする請求項第1項及び第3項記載の窒素化合物半導体発光素子。

【請求項5】 前記窒素化合物半導体基板中に、電気伝 導特性を制御する不純物を含有することを特徴とする請20 求項第1項記載の窒素化合物半導体発光素子。

【請求項6】 前記電気伝導特性を制御する不純物として、1×10¹⁷cm⁻³以上、5×10²⁰cm⁻³以下のシリコン

- (Si) あるいはゲルマニウム (Ge) あるいはカーボン
- (C) あるいはセレン (Se) あるいは硫黄 (S) 、あるいは酸素 (0) を使用し、1×10¹⁵cm⁻³以上、1×10²⁰cm -3以下のCIを含有することを特徴とする、請求項第5項記載の窒素化合物半導体発光素子。

【請求項7】 前記窒素化合物半導体基板の含有する第 VII族元素の濃度が、該窒素化合物半導体基板の発光素 30 子を積層する面近傍に於いて、増加させることを特徴と する請求項第3項及び第4項記載の窒素化合物半導体発 光素子。

【請求項8】 前記第VII族元素が塩素であり、該塩素 濃度を増加させる領域は、窒素化合物半導体基板表面から2μm以下の領域で、特に該基板表から0.05μmの深さ の領域のCI濃度は、1×10²⁰cm-3以下、1×10¹⁶cm-3以 上であることを特徴とする請求項第7項記載の窒素化合物半導体発光素子。

【請求項9】 窒素及びガリウムを主成分とする窒素化40合物半導体を基板とし、該基板上に窒素化合物半導体よりなる発光素子を形成する窒素化合物半導体発光素子の製造方法において、ストライプ状の成長抑制膜を有するアンドープ窒素化合物半導体下地層の上に、不純物として第VII族に属する元素を含有すると共に、電気伝導特性を制御する不純物を含有する窒素化合物半導体を成長させ、該窒素化合物半導体の上に、窒素化合物半導体よりなる発光素子を形成することを特徴とする窒素化合物半導体発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は窒素化合物半導体基板上に作製する窒素化合物半導体発光素子およびその製造方法に関する。

[0002]

10

【従来の技術】従来、窒素化合物半導体はその特性を利用して、発光素子やハイパワーデバイスへの応用または 研究がなされている。

[0003] 例えば、窒素化合物半導体発光素子を作製する場合、その構成する組成を調整することにより、技術的には紫色から橙色までの幅の広い発光素子として利用することができる。近年、その特性を利用して、青色発光ダイオードや、緑色発光ダイオードの実用化がなされ、また、半導体レーザー素子として青紫色半導体レーザーが開発されてきている。

【0004】窒素化合物半導体膜を製造する際には、基板として、サファイア、SiC、スピネル、Si、GaAs、GaN等の基板が使用される。例えば、基板としてサファイアを使用する場合には、GaN膜をエピタキシャル成長する前に、あらかじめ、500℃~600℃の低温で、GaNまたはAINのバッファー層を形成し、その後、基板を1000℃~1100度の高温に昇温して窒素化合物半導体膜のエピタキシャル成長を行うと表面状態の良い、構造的及び電気的に良好な結晶を得ることができることが公知となっている。また、SiCを基板として使用する場合には、エピタキシャル成長を行う成長温度で薄いAIN膜をバッファー層として使用すると良いことが公知となっている。

【0005】しかし、GaN等の窒素化合物半導体以外の基板を使用すると、成長する窒素化合物半導体膜との熱・膨張係数の違いや、格子定数の違いにより、製造される窒素化合物半導体中には多数の欠陥が存在する。その密度は合計で約1×109cm²~1×107cm²程度にもなる。これらの転位は、電気伝導を制御するキャリアをトラップして、製造した膜の電気的特性を損ねることが知られている他、大電流を流すようなレーザーに対しては、寿命特性の劣化を招くことが知られている。

【0006】そのため、作製する格子欠陥を低減し、かつ電気的特性を良好な状態にするために、ハイドライド気相成長法(H-VPE)や、高圧合成法、昇華法等といった手法を用いて、20μm程度以上の厚みを有するGaN等の窒素化合物半導体厚膜を形成し、窒素化合物半導体厚膜基板として使用することが試みられている。

[0007] この窒素化合物半導体厚膜基板を用いることにより、基板表面に到達する欠陥密度が減少し、良好な特性の発光素子が得られている。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述した20μmを越える厚みを有し、その上にエピタキシャル成長を行う窒素化合物半導体厚膜(以下、窒素化合物半50 導体基板)に於いても、C軸に垂直に延びる刃状転位が

完全に無くなることはなく、1×106cm-2程度以上の転位が存在する。これらの転位は、他の基板を使用した場合と比較して、1桁以上少ないが、特に高密度の電流注入を行うレーザダイオード(以下、レーザ)等の発光素子に対しては、発光強度と寿命特性に影響を及ぼすことが分かっている。

【0009】また、不純物をドーピングしていない窒素 化合物半導体基板は、高抵抗を示すため、不純物をドー ピングして、電気抵抗を下げなければならない。しかし ながら、従来のように、H-VPE法等でGaN厚膜を10 成長するときに、GaN厚膜成長中に一定量の不純物を 注入するだけでは、いくつかの問題が生じる。例えば、 一定量の高不純物濃度を注入して作製した窒素化合物半 導体基板を、窒素化合物半導体レーザ素子に使用した場 合、閾値電圧は低下するものの、閾値電流密度は逆に増 加傾向を示す。これは、結晶中の転位を通じて、窒素化 合物半導体基板中にドービングした不純物と、該基板上 にエピタキシャル成長した発光素子構造を形成する膜中 にドーピングした不純物との相互拡散が生じて、そのた め、該窒素化合物半導体基板と、該エピタキシャル成長20 膜との界面で部分的に電流障壁が形成され、その影響 で、発光素子の駆動電圧が高くなったり、発光素子の寿 命が短くなる現象が確認されている。

【0010】また、不純物を高濃度にドーピングした窒素化合物半導体基板の表面モフォロジーは、ドーピングしていない窒素化合物半導体基板と比較して表面凹凸が大きく、そのため、その上に作製したレーザ素子の閾値電圧は低くなるものの、表面の荒れに起因する伝搬光の散乱により、閾値電流密度は大きくなる傾向を示す。

[0011] このことから、電気的特性が向上し、か 30 つ、寿命特性を損なわない発光素子を形成するためには、転位密度が低く、かつ基板とエピタキシャル成長膜との電気的コンタクトが良好となるエピタキシャル成長を行う基板面(以下、成長面)を有する窒素化合物半導体基板を得ることが望まれていた。

[0012]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためには、窒素化合物半導体基板の欠陥密度を減らし、窒素化合物半導体基板の成長面と、該窒素化合物半導体基板上に形成するエピタキシャル成長膜との電気的なコンタ 40クトを適正な状態に制御することが重要である。

【0013】本発明においては、まず、窒素及びガリウムを主成分とする窒素化合物半導体を基板とし、該基板上に窒素化合物半導体よりなる発光素子を形成する窒素化合物半導体発光素子において、基板上に、窒素化合物半導体よりなる発光素子を形成する際に、前記窒素化合物半導体基板中に、不純物として第VII族に属する元素を含有させることを特徴としている。このことにより、イオン半径の大きな第VII族元素のイオンが、窒素化合物半導体基板を構成しているイオン半径の小さな元素

4

(たとえば、窒素、ガリウム、アルミニウム等)の結晶 内に入り込むことで転位の結晶表面への伝搬が止まり、 その結果、窒素化合物半導体基板表面の転位密度が小さ くなる。本基板を使用することにより、窒素化合物半導 体基板上にエピタキシャル成長された発光素子の発光強 度は増大し、寿命特性が向上する。

【0015】また、窒素化合物半導体基板中に含まれる第VII族に属する元素の濃度が、2×10¹⁴cm-³以上、2×10²⁰cm-³以下であることを特徴としている。このことにより、転位密度低減の効果が適正化され、発光素子の発光強度及び寿命特性が向上する。

【0016】また、該窒素化合物半導体基板中に含有させる第VII族元素として、塩素(CI)を使用することを特徴としている。このことにより、GaN基板に最も適切な状態で転位の低減を図ることができ、その結果、窒素化合物半導体基板上にエピタキシャル成長された発光素子の発光強度は増大し、寿命特性が向上する。

【0017】また、窒素化合物半導体基板中に、塩素 (C1)及び、電気伝導特性を制御する不純物を含有する ことを特徴としている。このことにより、塩素のドーピ ングが、結晶中の刃状転位を低減し、その結果、電気伝 導を制御する不純物が刃状欠陥を通じてエピタキシャル 成長を行った膜中に拡散される現象が減少する。そのた め、窒素化合物半導体基板上にエピタキシャル成長され た発光素子の電圧一電流特性、及び、寿命特性が向上す る。

【0018】更に、電気伝導特性を制御する不純物として、 1×10^{17} cm $^{-3}$ 以上、 5×10^{20} cm $^{-3}$ 以下のSi、またはGe、またはC、またはSe、またはS、またはO、を使用し、 1×10^{15} cm $^{-3}$ 以上、 1×10^{20} cm $^{-3}$ 以下のClを含有することを特徴としている。このことにより、n型伝導特性を示す窒素化合物半導体基板中の、刃状転位低減の適正化がなされ、また、不純物拡散低減の適正化がなされる。その結果、該条件で適正化された窒素化合物半導体基板上にエピタキシャル成長された発光素子は、より電圧一電流特性及び寿命特性が向上する。

【0019】また、窒素化合物半導体基板の含有する塩素濃度が、該窒素化合物半導体基板の発光素子を積層する面近傍に於いて、増加させることを特徴としている。このことにより、窒素化合物半導体基板全体に塩素を高濃度にドーピングした場合と比較して、窒素化合物半導体基板表面の凹凸が低減できる。加えて、電気伝導を制御する不純物と混在させることにより、基板とエピタキシャル成長隙間の界面に局在するショットキー障壁の低減が図れ、その結果、エピタキシャル成長された発光素50子の電圧一電流特性がより向上し、閾値電圧の低減と寿

命特性が向上する。

【0020】更に、塩素濃度を増加させる領域は、窒素化合物半導体基板表面から2μm以下の領域であり、特に該基板表面から0.05μmの深さの領域の塩素濃度は、1×1016cm-3以上、1×1020cm-3以下であることを特徴としている。このことにより、窒素化合物半導体基板表面の転位の低減と表面の凹凸の低減の適正化がなされ、かつ、該基板上にエピタキシャル成長した発光素子の電圧一電流特性、閾値電圧及び寿命特性の適正化がなされる。

[0021] また、窒素化合物半導体発光素子の製造方法は、窒素及びガリウムを主成分とする窒素化合物半導体を基板とし、該基板上に窒素化合物半導体よりなる発光素子を形成する窒素化合物半導体発光素子の製造方法において、ストライプ状の成長抑制膜を有するアンドープ窒素化合物半導体下地層の上に、不純物として第VII族に属する元素を含有すると共に、電気伝導特性を制御する不純物を含有する窒素化合物半導体を成長させ、該窒素化合物半導体の上に、窒素化合物半導体よりなる発光素子を形成することを特徴とする。この製造方法によ20れば、不純物の濃度制御、濃度傾斜をすることができる。以上の手段を用いることにより、上述した課題が解決される。

[0022]

【発明の実施の形態】本発明を詳細に説明する。20μmを越える厚みを有し、その上にエピタキシャル成長を行うための窒素化合物半導体厚膜(窒素化合物半導体基板)を作製する方法として、H-VPE、高圧合成法、昇華法が考えられているが、大面積を分布なく成長するには、H-VPE法により、サファイア基板上に成長を行う方 30法が最も良好である。本実施形態では、サファイア基板上に、H-VPE法を用いて成長した厚膜のGaNを窒素化合物基板として使用した例について記述する。

[0023]まず、(0001)面を有するサファイア基板を 洗浄し、MOCVD法を用いて、以下の手順で、約3μmの厚 みのアンドープGaN膜を下地層として成長する。即ち、 洗浄したサファイア基板をMOCVD装置内に導入し、H₅雰 囲気の中で、約1100℃の高温でクリーニングを行う。そ の後、降温して、キャリアガスとして水素 (H₂) を101/ min流しながら、600℃でNHgとトリメチルガリウム(TM 40 G) をそれぞれ51/min、20mol/min導入して、約20nmの厚 みのGaN低温バッファー層を成長する。その後、一旦TMG の供給を停止し、再び約1050℃まで昇温して、TMGを約1 00mol/min導入し、1時間で約3μmの厚さのアンドープG aN膜を成長する。その後、TMG及びNH₃の供給を停止し、 室温まで降温し、アンドープGaN下地層を成長したサフ ァイア基板を取り出す。低温パッファー層としては、Ga Nに限らず、トリメチルアルミニウム(TMA)、TMG、NH。 を使用して、AIN膜やGaAIN膜を用いてもなんら影響はな 64

【0024】次に、上記方法で作製したアンドープGaN下地層を成長したサファイア基板上に、厚膜を成長する際に、クラックが生じないように、厚さ 0.2μ m程度で、幅 7μ m、間隔 10μ mのストライプ状の成長抑制膜を形成し、その上にH-VPE法で選択成長を行い、平坦なGaN厚膜を成長する。本実施例では、成長抑制膜として、スパッタリング法により蒸着した SiO_2 膜をフォトリソグラフィを用いてエッチングしたものを使用した。

【0025】以下、図2を参照して、H-VPE法によるGAN 厚膜の成長方法を記述する。上述した方法で作製したストライプ状の成長抑制膜を有するアンドープGAN下地層を成長したサファイア基板230を、H-VPE装置内に導入する。図中、212はH-VPE装置の反応管であり、213は基板のサセプタである。 N_2 キャリアガス205と NH_3 (204)を、それぞれ51/minマスフローコントローラ206で制御しながら導入管211より導入し、基板の温度を約1050でまで昇温する。その後、基板上にGaC1を導入管208より100cc/min導入してGaNの厚膜の成長を開始する。

【0026】その際、キャリアガスを混合しても構わな い。GaClは約850℃に保持されたGa金属207にHClガス201 を流すことにより生成される。また、基板近傍まで単独 で配管してある不純物ドーピングラインを用いて不純物 ガスを流すことにより、任意に成長中に不純物のドービ ングを行うことができる。本実施形態では塩素(Cl)を ドーピングする目的で、成長を開始すると同時に、Cl2 ガス202を導入管209より100ccl/min供給した。この際の ·厚膜GaN中のCl濃度は、2×1016cm-3であった。尚、Cl のドーピングには、Cl2ガス以外に、HC1ガスを用いても よい。また、シリコン (Si) を同時にドーピングする際 には、シラン (SiH_a) 203、モノクロロシラン (SiH_aC l) や、ジクロロシラン (SiH2Cl2) 、トリクロロシラン (SiHCl,)、シリコンテトラクロライド(SiCl,)、へ キサクロロジシラン(Si₂Cl₆)等、を使用してもよい。 Siもまた、独立して導入するための導入管210を有して いる。本実施形態では、Clに加えて、SiH4を100nmol/mi n供給した。この際の厚膜GaN中のSi濃度は、2×1018cm -3であった。

【0027】このようにして、CIとSiを共ドープしたGa N膜(102)を成長した。CI及びSiのドーパントはキャリ プガスと混合して流しても構わない。Gaポート近傍の温度と、基板設置部分の温度は、ヒータ215により独立して制御が可能で、未反応ガス及びキャリアガスは排気口214を通じて除害装置に経由して放出される。上記方法で、3時間の成長を行い、膜厚の合計が約350μmの厚さのGaNを成長し、窒素化合物半導体基板を残長する際に用いたサファイア基板は研磨等により除去しても構わない。ここで、窒素化合物半導体基板の厚みは、20μm以上あれば窒素化合物半導体基板上に成長する発光素子の特性が本発明の効50果により向上する。そして窒素化合物半導体基板の厚さ

の上限は発光素子を結晶成長する上での制限はないが、 厚すぎると、電極形成、リッジ形成、僻開等のプロセス が困難になるため1m以下が望ましく、更に好ましくは 0.5m以下が望ましい。

【0028】以上の様にして得られた窒素化合物半導体基板上に、MOCVD法により発光素子構造を成長する。以下、サファイア基板を研磨により除去した窒素化合物半導体基板上に青紫色レーザ構造を成長した例について、図1を参照しながら記述する。

【0029】まず、上述した方法で得られた窒素化合物 10 半導体基板102をMOCVD装置内に導入し、 N_2 とN H_3 をそれぞれ51/min流しながら約1050℃まで昇温する。温度が上がれば、キャリアガスを N_2 から H_2 に代えて、TMGを100 μ mol/min、 SiH_4 を10tmmol/min導入して、tm2のtm2のtm3)を約4 μ m成長する。その後、tm3の流量をtm50 μ 60 tm6 tm6 tm6 tm7 tm8 tm9 tm

【0031】キャリアプロック層の成長が終了すると、TMAの供給を停止し、TMGの供給量を 100μ mol/minに調整して、 0.1μ mの厚さのp型光伝搬層(108)を成長する。その後、TMGの供給を 50μ m/minに調整し、TMAを 40μ mol/min導入し、 0.4μ m厚のp型Al $_{0.1}$ Ga $_{0.9}$ Nクラッド層(109)を成長し、最後に、TMGの供給を 100μ mol/minに調整して、TMAの供給を停止し、 0.1μ m厚のp型GaNコンタクト層(110)の成長を行い発光素子構造の成長を終了する。成長が終了すると、TMG及び Cp_2 Mgの供給を停止して降温し、室温でMOCVD装置より取り出す。

【0032】本レーザ構造を有する膜の最表面(成長終端面)の表面荒さの平均値(Ra)は約10nmであり、大変良好な平坦性を示した。

【0033】その後、ドライエッチング装置を用いて、 p型GaNコンタクト層を5μm幅のストライプ状に残して、50 p型Ala₁Ga₂gNクラッド層までエッチングを行い、光導 波路を形成した後、p型GaNクラッド層部分にAu/Pd電 極(111)を、また、GaN厚膜基板の裏面に、Al/Ti電極 (101)をそれぞれ形成し、最後に劈開あるいはドライ エッチング法を用いて素子長が約1mmとなるようにし

て、ミラーとなる端面を形成した。

【0034】以上により、図1に示す窒素化合物半導体を用いた青紫色の発光液長を有するレーザが作製できる。本実施形態で作製したレーザは、発振の閾値電圧 (Vop) が約5V、閾値電流密度 (Jth) が1kA/cm²であり、同様の条件で、塩素をドーピングしていない窒素化合物半導体基板を使用して作製したレーザと比較して、2kA/cm²の電流注入時の発光強度は約1.5倍明るかった。また、C1を基板にドーピングしていないレーザは、連続して500時間以上発振を継続させていると、光出力が急激に低下する現象が生じてきたが、C1をドーピングした基板を使用した本実施例に示すレーザは、約1000時間の経過しても、特性の変化は見られなかった。

【0035】本実施形態においては、含有させる第VII 20 族に属する不純物として、CIを使用した例について記述 した。本傾向は、フッ素(F)、臭素(Br)、ヨウ素 (I)等、他のVII不純物を使用した場合においても同様 に、転位の低減に効果があることが確認されている。但 し、VII族元素の中で、最も効果的に転位低減に作用す る不純物はCIであった。

【0036】上記実施形態では、サファイア基板上に窒 素化合物半導体基板を成長後、該サファイア基板を研磨 してから、前記窒素化合物半導体基板上に窒素化合物半 導体発光層を積層した例について示したが、前 記工程で サファイア基板を研磨せずに、サファイア基板の付いた 窒素化合物半導体基板を用いて窒素化合物半導体発光層 を積層しても、あるいは、窒素化合物半導体発光層を積 層した後に、該サファイア基板を除去しても本発明と同 様の効果が得られた。また、窒素化合物半導体基板とし ては、該厚膜GaNだけでなく、他の組成の窒素化合物半 導体 $(A i_x G a_y I n_{1-x-y} N : 0 \le x \le 1, 0 \le y \le$ 1) から構成された厚膜基板であれば、本実施形態と同 じ効果を示す。さらに、窒素化合物半導体構成元素のう ち、窒素元素の一部(10%程度以下)をP、As、S bで置換した材料を用いても同様の効果が得られた。上 記実施形態の実施例について以下に示す。

【0037】(実施例1)本実施例では、実施形態で示す方法で作製したレーザに於いて、窒素化合物半導体基板成長時のC1不純物ドーピング量を変化させた場合のレーザ特性について記述する。上記実施形態で示す方法において、H-VPEで作製するGaN厚膜基板成長時のC1ドーピング量のみを変化させ、他の条件を実施形態と同様の条件で図1に示すレーザを作製し、その特性比較を行った。

【0038】まず、実施形態と同様の方法で作製した、

ストライプ状の成長抑制膜を有するアンドープGaN下地層を成長したサファイア基板をH-VPE装置内に導入し、N2キャリアガスとNH3をそれぞれ51/min流しながら、基板の温度を約1050℃まで昇温する。その後、基板上に、GaClを実施形態に示した方法で、100cc/min導入してGaNの成長を開始する。成長を開始すると同時に、SiH4ガス及びCl2ガスを供給し、膜中に含まれるSi濃度が2×1018cm³で、Cl濃度が①0cm³、②1×1015cm³、③2×1016cm³、④2×1018cm³、⑤1×1020cm³、及び⑥2×102cm³、企1×1018cm²、00cm²、00cm²、00cm²、00cm²、00cm²、00cm²、00cm²、00cm²、00cm²、00cm² 00cm² 00

【0039】このようにして作製したレーザに発振閾値電流の約1.5倍程度の電流密度である1.5kA/cm²を流し、発光強度の時間変化を調査した結果を図3に示す。図3中、301、302、303、304、305、及び306はそれぞれC1濃度が、2×1016cm-3、2×1018cm-3、1×1015cm-3、0cm-3、1×1020cm-3、及び2×1020cm-3の窒素化合物半導体基板を使用したレーザの特性である。本図をみる2と、C1を全くドーピングしていない窒素化合物半導体基板を使用して作製したレーザの特性(304)よりも適量のC1をドーピングして作製した窒素化合物半導体基板を使用して作製したレーザの特性(304)よりも適量のC1をドーピングして作製した窒素化合物半導体基板を使用して作製したレーザの特性(301、302、303、305)の方が、経過時間に対しての光出力の変化量が少なく、寿命特性が良くなっていることがわかる。

[0040] また、過剰にCIを加えた場合には、寿命特性 (306) は逆に悪くなる傾向を示している。詳細な検討の結果、本例のように、Si等の電気伝導を制御する不純物と共にドープした際には、CI濃度は1×10^{15cm-3}以 30上、1×10^{20cm-3}以下で顕著な効果があった。この図から最適値が2×10^{16cm-3}にあり、ここにピークがあることが分かる。

【0041】同様の検討を窒素化合物半導体基板内に含まれるSi量を変化させて測定した。実施形態に示す方法で、窒素化合物半導体基板を成長する際、SiH₄導入量を調整し、窒素化合物半導体基板内に含まれるSi量が5×1016cm-3、1×1017cm-3、5×1017cm-3、1×1018cm-3、2×1018cm-3、5×1018cm-3、1×1010cm-3、5×1019cm-3、1×1020cm-3、5×1000cm-3、1×1010cm-3、5×100cm-3、1×1001cm-3、5×100cm-3、1×1001cm-3、5×100cm-3、1×1001cm-3、5×100cm-3、1×1001cm-3、5×100cm-3、1×1001cm-3、5×100cm-3、1×1001cm-3、5×100cm-3、1×1001cm-3、5×100cm-3になるようにドーピングを行い、各々の窒素化合物半導体上に図1に示す構造のレーザを作製し、光出力が-20%となる時間を寿命として、その寿命特性測定した。

【0042】同様に、CIを含まないが全く同構造で、同量のSi不純物を含む窒素化合物半導体基板を使用して作製したレーザの寿命特性を測定した。その比較を行った結果を図4に示す。図4に於いて、波線(寿命特性が1の線)はCIを全く含まないでSi濃度を変えて作製した窒50

素化合物半導体基板上に作製したレーザの寿命特性を1として規格したものである。この波線より上部にある点においては、CIのドーピングが寿命特性に良い影響を与えている事を示している。図4をみると、窒素化合物半導体基板内に含まれるSi濃度が1×1017cm-3以上で、5×1020cm-3以下の範囲に於いて、CIドーピングが効果的であることがわかる。この窒素化合物半導体基板内のSi濃度範囲は、該基板のCI濃度が1×1015cm-3から1×1020cm-3の範囲内で変えても同じであった。

【0043】(実施例2)本実施例では、電気伝導を制御する元素として、Si以外に、Ge、C、Se、S、0を使用した例について記述する。VII族不純物として、Clを2×1016cm-3合有するように制御し、Ge、C、Se、S、0濃度がそれぞれ、2×1018cm-3になるように制御して、ClとGe、ClとC、ClとSe、ClとS、Clとのの組み合わせで、窒素化合物半導体基板を作製し、その上にレーザ構造を成長し、上述したプロセスを経てレーザを作製した。窒素化合物半導体基板はいずれもn型の電気伝導特性を示した。

[0044] 本実施例で示したGe、C、Se、S、0の不純物はいずれもVII族不純物であるClの影響で、窒素化合物半導体基板内での拡散は生じず、そのため良好な電圧一電流特性を示し、Clを含有させていない窒素化合物半導体基板上に作製したレーザと比較して、寿命特性が良好であった。本傾向は、特に、Si、Ge、CのIV族元素を使用した場合に顕著な効果を示した。

 $[0\ 0\ 4\ 5]$ 本実施例では、Ge、C、Se、S、OOドーピング原料として、ゲルマン(GeH_4)、メタン(CH_4)、セレン化水素(SeH_2)、水素化硫黄(SH_2)、酸素(O_2)を使用して、窒素化合物半導体基板を作製した。しかし、他に同様のドーピング効果のある原料であれば、特に支障はない。

【0046】(実施例3)本実施例では、上記実施形態で示す方法で作製したレーザに於いて、窒素化合物半導体基板成長時のCI不純物ドーピング量を、成長終端面近傍で増加させて作製した窒素化合物半導体基板を使用してレーザを作製した場合の特性について記述する。

【0047】実施形態で示す方法において、H-VPEで作製する窒素化合物半導体基板成長時のC1ドーピングプロファイルのみを変化させ、他の条件を実施形態と同様の条件で作製したレーザを作製し、その特性比較を行った。まず、上記実施形態と同様の方法で作製した、ストライプ状の成長抑制膜を有するアンドープGaN下地層を成長したサファイア基板をH-VPE装置内に導入し、N₂キャリアガスとNH₃をそれぞれ51/min流しながら、基板の温度を約1050℃まで昇温する。その後、基板上に、GaC1を実施形態に示した方法で、100cc/min導入してGaNの成長を開始する。成長を開始すると同時に、SiH₄ガス及びC1₂ガスをそれぞれ不純物濃度が、2×10¹⁸cm-3、1×10 16cm-3になるように供給して、窒素化合物半導体基板の

成長を開始する。

【0048】成長が終了する10秒、30秒、60秒、5分前にCl₂ガス流量を任意の流量に変化させて、膜厚の合計が、350μmの厚さの窒素化合物半導体基板を成長する。 【0049】図5に、塩素のドーピング量と表面の凹凸の関係を示す。図5に於いて、501、502、503、504はそれぞれ、基板表面からの深さが0.3μm、1μm、2μm、10μmの位置からClドーピング量を増加させた場合の窒素化合物半導体基板の表面凹凸の関係を示す。図5に示すように、窒素化合物半導体基板表面から10μm、及び2 10μmの深さからClを増加させた際には、Clドーピング量が増加するに従って、窒素化合物半導体基板の表面凹凸が顕著に大きくなることが分かる。

【0050】反面、窒素化合物半導体基板表面から1μm、及び03μmの位置からCl濃度を増加させた場合には、基板表面近傍のCl濃度は高くなるにもかかわらず、表面の凹凸は小さく、安定した表面状態が得られている。

【0051】このように、窒素化合物半導体基板を成長後、実施形態と同様の方法を用いて、レーザ構造を成長20し、プロセスを経て図1に示すレーザを作製した。

【0052】図6に本方法を用いて作製したレーザの電 圧一電流特性を示す。図6に於いて、601は本実施例に 示す方法を用いて、窒素化合物半導体基板表面から1μ mの深さの位置から、CIドーピング量を1×1016cm-3か ら1×1018cm-3に増加させて作製した窒素化合物半導体 基板を使用したレーザ素子の電圧―電流特性であり、60 2はClドーピング量を1×1016cm-3のままで成長を行っ て作製した窒素化合物半導体基板を使用したレーザ素子 の電圧一電流特性である。図6をみると、明らかに窒素30 化合物半導体基板の表面近傍のCl濃度を増加させること により、電圧一電流特性が向上し、閾値電圧が減少して いることが分かる。これは、窒素化合物半導体基板表面 の塩素濃度を上げることにより、表面凹凸を悪化させず に、窒素化合物半導体基板とその上に成長するレーザー 構造を有する層構造との電気的コンタクトが良好に行わ れるようになったためであると考えられる。

【0053】また、図6に於いて、601及び602の電圧一電流特性を示すレーザ素子に、発振閾値電流の約1.5倍程度の電流密度である1.5kA/cm²を流し、発光強度の時 40間変化を調査した結果を図7に示す。図7中、701及び702は、図6中それぞれ601及び602の電圧一電流特性を示す素子の寿命特性である。図7から分かるように、寿命に関しても、窒素化合物半導体基板の基板表面近傍のC1濃度を増加させることにより良好な特性を示すことが分かる。

【0054】詳細な検討の結果、塩素濃度を増加させる 領域は、窒素化合物半導体基板表面から2μm以下で寿 命特性の向上が得られた。その際、窒素化合物半導体基 板表面以外の領域でのCl濃度は、5×1016cm-3以下が特 50 12

に良好な寿命特性が得られた。また、電圧一電流特性 (中でも、操作電圧の低減)には、特に窒素化合物半導体基板の最表面近傍での塩素濃度に依存している事がわかっている。窒素化合物半導体基板の表面から0.05μπの位置での塩素濃度と、レーザの操作電圧の関係を図13に示す。図13によると、窒素化合物半導体基板表面から0.05μπの位置での塩素濃度が1×1016cm-3以上、1×1020cm-3以下で操作電圧の低減が見られる。また、更に望ましくは、基板表面から0.05μπの深さでの領域での塩素濃度が5×1016cm-3以上、1×1019cm-3で特に顕著な寿命特性の向上がみられた。

【0055】(実施例4)本実施例では、図8に示す構 造のレーザを作製した例について報告する。図8では、 上記実施形態で示した方法と同様に、H-VPE法によりCI をドーピングした窒素化合物半導体基板を成長行う。但 し、本基板内には、直接電流を流さないので、電気伝導 を制御するためのSiやMg等の不純物をドーピングする必 要はない。実施形態に示したように、C1,ガスを100ccl/ min. の流量で導入しながら、3時間で約350μm厚みのCl ドープのGaNよりなる窒素化合物半導体基板を成長し た。その後、上記実施形態と同様に、MOCVD法によりレ ーザ構造を形成する各層を成長し、ドライエッチング装 置を用いてリッジを形成し、リッジ部分にAu/Pdよりな る電極を形成する。また、n側の電極を形成するため に、ドライエッチング装置を用いて、n型GaN膜 (103) までエッチングを行い、n型GaN膜が露出した部分にAl/T iよりなる電極を形成し、レーザ素子を作製する。

【0056】本実施例に示したように、Clを含む窒素化合物半導体基板を使用して成長したレーザ素子は、Clの転位低減効果によりレーザ素子内の転位密度は、同様の方法で作製したClをドーピングしていない窒素化合物半導体基板上に成長したレーザと比較して、約1桁以上少なかった。この転位低減の効果によりレーザ素子の寿命特性は約2倍向上した。

【0057】尚、本実施例で示したレーザは、窒素化合物半導体を成長するための元基板(例えば、サファイア等)を研磨により除去したものを使用した例について記述したが、本構造に於いては、基板の下部(窒素化合物半導体基板で、気相成長法によりレーザ構造を成長する反対側の面)に電極を設ける必要が無いため、絶縁物であるような元基板を除去する必要は特に無い。

【0058】また、その場合でも、C1の効果で転位密度が低減するためには、少なくとも20μm以上の厚みがあることが必要である。また、厚みが20μmを越える場合には、膜中に発生するクラックを防止するために、成長抑制膜上への選択成長技術を用いることが有効であり、転位低減の効果が増長される。

【0059】図9に元基板を研磨せずに、Clをドーピングした50μm厚みの窒素化合物半導体基板 (102) 上に作製したレーザの概略図を示す。サファイア等の元基板11

5、GaNあるいはAINよりなる20nm程度の厚みの低温バッファー層112、エピタキシャル成長を行った 3 μm程度の厚さを有するGaN膜113及びSiO₂等の材料よりなる成長抑制膜114は研磨せずにそのままではあるが、その場合でも、窒素化合物半導体基板内のCIの効果で転位密度が低減するために寿命特性はCIをドーピングしていない同構造のレーザと比較して1.5倍程度向上した。

【0060】図9の構造になるように作製したレーザに 於いて、発振閾値電流の約1.5倍程度の電流密度である 1.5kA/cm²を流し、発光強度の時間変化を調査した結果 10 を図12に示す。図12中、311、312、313、314、315 及び316はそれぞれCl 濃度が、2×10¹⁶cm³、2×10¹⁸c m³、2×10¹⁴cm³、0cm³、2×10²⁰cm³及び4×10²⁰ cm³の窒素化合物半導体基板を使用したレーザの特性で ある。本図をみると、Clを全くドーピングしていない窒 素化合物半導体基板を使用したレーザの特性

(314) よりも適量のCIをドービングして作製した窒素化合物半導体基板を使用して作製したレーザの特性(311、312、313、315)の方が、経過時間に対しての光出力の変化量が少なく、寿命特性が良くなっていることがわ20かる。また、過剰にCIを加えた場合には、寿命特性(316)は逆に悪くなる傾向を示している。本効果は、種々の検討の結果、CI濃度が窒素化合物半導体基板内で2×1014cm-3以上、2×1020cm-3以下で効果があることがわかった。更に望ましくは、CI濃度が1×1015cm-3以上、1×1017cm-3以下で顕著な効果が得られた。

【0061】(実施例5)本実施例では、実施例3の方法で、図8に示す構造でレーザを作製する際、使用する 窒素化合物半導体基板の基板表面付近のC1濃度を高くし た例について記述する。

【0062】実施例3同様に、H-WE法によりClをドーピングした窒素化合物半導体基板を成長する。まず、窒素化合物半導体基板の成長開始時から、Cl2を10ccl/minの流量で導入し(この際、基板内にとり込まれるCl濃度は5×10¹⁵cm-3であった)、窒素化合物半導体基板の成長が終了する30秒前にCl2ガス導入量を10cc/minから、500cc/minに増加させ、合計で3時間で350μm厚みになるように窒素化合物半導体基板を成長する。このようにして成長した窒素化合物半導体基板を使用して作製したレーザは、実施例3で示したレーザと同等程度にまで転位40密度が低減されていた。また、本実施例で作製したレーザは、素子の表面の凹凸が実施例3で示したものと比較して、半分程度に小さく、そのため、レーザのガイド層を伝搬する光の分散が小さくなり、発振する閾地電流が約20%程度低減できた。

【0063】窒素化合物半導体基板内の塩素は、基板全体にわたって、少なくとも2×1014cm-3程度の濃度以上あることが転位低減に効果的であり好ましかったが、特に基板全体に渡ってドーピングを行っておかなくても、基板表面から2μmまでの深さまでは、少なくとも1×150

016cm-3以上の機度の塩素があれば、塩素ドーピングの 効果は発揮された。

【0064】図10に窒素化合物半導体基板表面近傍に 於いて、CI濃度を変化させて作製した窒素化合物半導体 基板を使用しレーザを作製して、効果が確認できた例を いくつか記述する。図10中、1001は、窒素化合物半導 体表面近傍から浅い領域(~0.1μπ程度)に於いて、高 濃度に (5×1018cm-3程度) Cl濃度を増加させてドービ ングした事例である。また、1002は窒素化合物半導体基 板表面近傍から深い領域 (2μm程度) に於いて、低い濃 度にCl濃度を増加させてドーピングした事例である。ま た、1003は、窒素化合物半導体基板近傍で傾斜的にC1濃 度を増加させた事例である。また、1004は窒素化合物半 導体基板表面近傍にのみClをドーピングした事例であ る。また、図10には記述していないが、窒素化合物半 導体基板の表面近傍でのみClを傾斜的に増加させた場合 や、窒素化合物半導体基板の表面近傍で2段階あるいは 3 段階以上にCl濃度を変化させて増加する場合なども同 様に効果が確認できた。

【0065】尚、上述した実施例においては、全て発光素子としてレーザを作製した例について記述したが、発光ダイオードに対しても有効な方法である。図11に、発光ダイオードの一例を示す概略図を示す。図11中、1101はA1/Ti電極等の材料よりなるn型オーミック電極、1102はC1とSiをドーピングしたn型特性を示す窒素化合物半導体基板、1103は約 4μ m程度の厚さを有するSiをドーピングしたn型GaN膜、1104は数mmの厚さを有するInGaNの複数層よりなる発光層、1105は約20mの厚さを有するp型のA1GaNよりなるキャリアブロック層、1106は約0. 1μ mの厚さを有するMgをドーピングしたP型GaN膜、1107はAu/Pd等よりなるD型Au/Pd等よりなるD型Au/Pd等よりなるD

【0066】更に、本願は結晶内の転位が影響する電子デバイスには全て効果があることが期待できる。また、窒素化合物半導体基板の厚みについては、20 μ叫以上あれば窒素化合物半導体基板上に成長する発光素子の特性は本発明の効果により向上する。窒素化合物半導体基板の厚さの上限は発光素子を結晶成長する上での制限はないが、厚すぎると、電極形成、リッジ形成、僻開等のプロセスが困難になるため1mm以下が望ましく、更に好ましくは0.5mm以下が望ましい。

[0067]

【発明の効果】以上の様に、本発明によると、20μm以上の厚さを有する窒素化合物半導体基板上に、発光素子を形成する際、該窒素化合物半導体基板内に不純物としてVII族元素を含む事により、該基板上に成長する発光素子の結晶欠陥が低減し、その効果で発光素子の寿命特性が向上する。また、該窒素化合物半導体基板中に電気伝導を制御する不純物の拡散の現象が減少し、電圧一電流特性及び寿命特性が向上する。更に、表面近傍の塩

素濃度を所定の値に上げることにより、該窒素化合物半 導体基板上に成長した発光素子の表面凹凸を上げずに、 転位の低減を図ることができ、更に電圧一電流特性の向 上を図ることが可能となり寿命特性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施形態により製造した窒素化合物半導体レーザの一例である。

【図2】本実施形態により窒素化合物半導体基板を製造する際に使用した厚膜製造装置の概略図である。

【図3】濃度を変えて塩素をドーピングした窒素化合物10 半導体基板を用いて作製したレーザ素子の寿命特性である。

【図4】窒素化合物半導体基板内のSi濃度と寿命特性を 規格して比較した例である。

【図5】窒素化合物半導体基板表面近傍に濃度を変化させて塩素をドーピングした際の窒素化合物半導体基板の表面の凹凸を表わすグラフである。

【図6】本実施例を用いて作製したレーザの電圧一電流 特性を示すグラフである。

【図7】本実施例を用いて作製したレーザの寿命特性を 20 示すグラフである。

【図8】本実施例により製造した窒素化合物半導体レー ザの一例である。 【図9】本実施例により製造した窒素化合物半導体レーザの一例である。

【図10】効果が確認できた窒素化合物半導体基板中の 塩素濃度の一例を示すグラフである。

【図11】本実施例により製造した発光ダイオードの一例である。

【図12】本実施例を用いて作製したレーザの寿命特性を示すグラフである。

【図13】本実施例により製造した窒素化合物半導体レーザの窒素化合物半導体基板表面近傍の塩素濃度と操作 電圧を示すグラフである。

【符号の説明】

101 A1/Ti電極

102 窒素化合物半導体基板

103 n型GaN膜

104 n型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nクラッド層

105 n型GaN光伝搬層

106 多重量子井戸

107 p型Al_{0.2}Ga_{0.8}Nキャリアプロック層

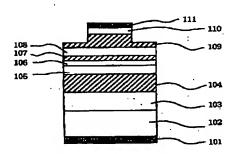
108 p型光伝搬層

109 p型Ala ¡Gaa gNクラッド層

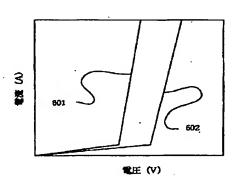
110 p型GaNコンタクト層

111 Au/Pd電極

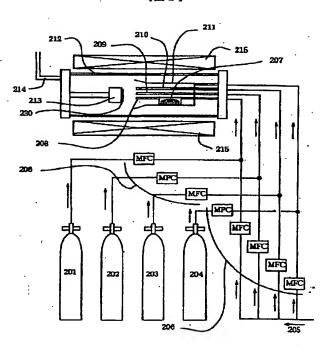
[図1]

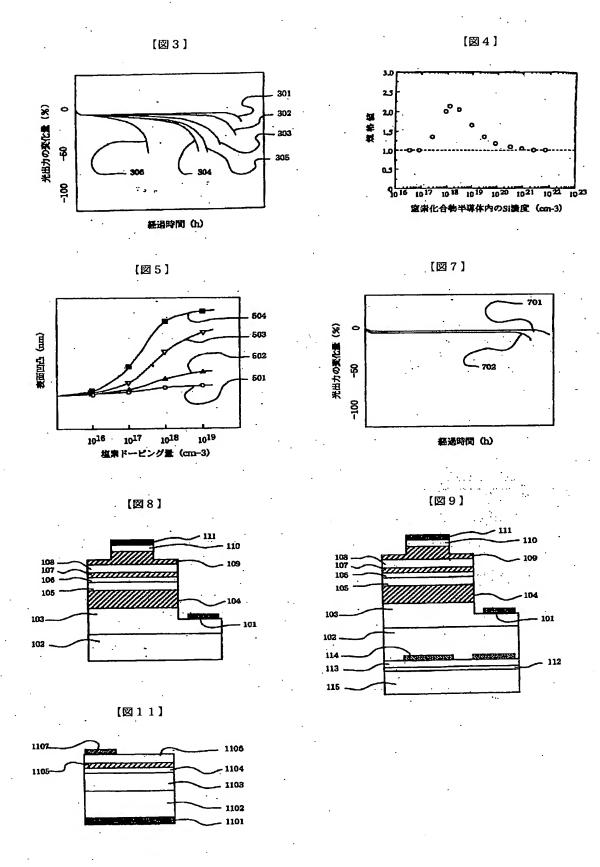


[図6]

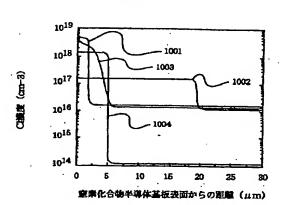


[図2]

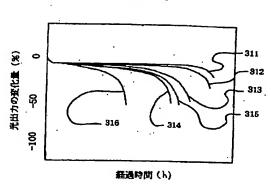




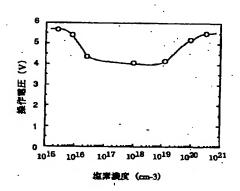




【図12】



【図13】



フロントページの続き

(72) 発明者 津田 有三

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 種谷 元隆

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

Fターム(参考) 5F041 AA03 AA40 AA44 CA04 CA05

CA34 CA40 CA46 CA54 CA56

CA57 CA58 CA65

5F045 AA04 AB14 AB17 AB18 AB32

ACO1 ACO3 ACO8 AC12 AC13

AC15 AC19 AD10 AD14 AF04

AF09 AF11 AF13 AF20 BB12

BB16 CA10 CA12 DA53 DA55

DA58 DA59 DQ06 DQ08 EB15

EE12

5F073 AA13 AA51 AA74 CA07 CB05

CB19 DA05 EA23 EA28 EA29